

Antimicrobial packaging material with controlled release properties

Patent Number: DE19532489

Publication

date: 1997-03-06

Inventor(s): ROTH CHRISTOPH DR (DE); APSEL FRANK (DE); WEIGT WILFRIED (DE);
BOETTCHER HORST PROF DR RER NA (DE); KALLIES KARL-HEINZ (DE)

Applicant(s): FEINCHEMIE GMBH SEBNITZ (DE); FEW GMBH (DE)

Requested

Patent: ☐ DE19532489

Application

Number: DE19951032489 19950902

Priority Number

(s): DE19951032489 19950902

IPC

Classification: B65D65/42; B65D81/24; B32B27/18; B32B23/00; B32B9/00; D21H25/02; D21H21/36;
B65D85/00; C08K3/22; C08J5/18; C08L1/08; C08L3/04; C08L33/04; C08L39/06;
C08L71/02; C08L89/00; C08L93/00; C08K5/09; C08K5/10; C08K5/13; C08K5/01

EC

Classification: B65D81/28, C08K3/22

Equivalents:

Abstract

Antimicrobial packaging material (I) with controlled release properties, comprises: (A) a base material with: (B) an antimicrobial coating comprising: (A1) a layer of matrix material comprising: (A11) metal oxide(s) contg.: (A12) at least 15 wt% non-ionic organic polymer(s), with: (A2) incorporated active antimicrobial substance(s). Also claimed are: (i) a process for the prodn. of (I); and (ii) the use of non-ionic polymers (A12), esp. cellulose derivs., for modifying metal oxide binder layers contg. (A2) in the prodn. of material (I).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 32 489 A 1

21 Aktenzeichen: 195 32 489.7
22 Anmeldetag: 2. 9. 95
43 Offenlegungstag: 6. 3. 97

51 Int. Cl.⁸:
B 65 D 65/42
B 65 D 81/24
B 32 B 27/18
B 32 B 23/00
B 32 B 9/00
D 21 H 25/02
D 21 H 21/36
// B 65 D 85/00, C 08 K
3/22, C 08 J 5/18, C 08 L
1:08, 3:04, 33:04, 39:06,
71:02, 89:00, 93:00,
C 08 K 5/09, 5/10, 5/13,
5/01

DE 195 32 489 A 1

71 Anmelder:

Feinchemie GmbH Sebnitz, 01855 Sebnitz, DE; FEW
Forschungs- und Entwicklungsgesellschaft Wolfen
mbH, 06766 Wolfen, DE

74 Vertreter:

Hertz, O., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80333
München

72 Erfinder:

Böttcher, Horst, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem,
01196 Dresden, DE; Kallies, Karl-Heinz, 01855
Sebnitz, DE; Roth, Christoph, Dr., 06118 Halle, DE;
Weigt, Wilfried, 06849 Dessau, DE; Apsel, Frank,
06231 Bad Dürrenberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Antimikrobielles Verpackungsmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung

57 Ein antimikrobielles Verpackungsmaterial mit steuerbarer
Wirkstoff-Freisetzung enthält auf einem Trägermaterial eine
antimikrobielle Beschichtung, die ein Bindemittel aus minde-
stens einem Metalloxid und mindestens einem organischen
nichtionischen Polymer und mindestens einen im Bindemit-
tel inkorporierten antimikrobiellen Wirkstoff umfaßt, wobei
der Polymeranteil in bezug auf das Metalloxid mindestens 15
Gew.-% beträgt. Das antimikrobielle Verpackungsmaterial
wird durch Bildung eines Metalloxid-Sols mittels Hydrolyse
in einem wäßrigen organischen oder gemischten Lösungs-
mittel, Zusatz eines organischen nichtionischen Polymers in
gelöster oder dispergierter Form, Lösung eines antimikro-
biellen Wirkstoffs im polymermodifizierten Metalloxid-Sol,
Auftragung der Lösung auf einen Träger und Entfernung des
Lösungsmittels aus der Beschichtung hergestellt, wobei zur
Verbesserung der Beschichtungseigenschaften der Anteil
des Polymers in bezug auf das Metalloxid-Sol so gewählt ist,
daß das polymermodifizierte Metalloxid-Sol eine Viskosität
von mindestens 3 mPa·s aufweist, und das Polymer im
resultierenden antimikrobiellen Verpackungsmaterial eine
verzögerte Wirkstoff-Freisetzung bewirkt.

DE 195 32 489 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein antimikrobielles Verpackungsmaterial sowie ein Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiellen Verpackungsmaterials gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1 bzw. 7.

Es ist bekannt, daß antimikrobiell wirkende Substanzen derzeit in großem Umfange genutzt werden, um pflanzliche und tierische Produkte bei der Lagerung oder dem Transport mit unverminderter Qualität zu erhalten und schädigende Einflüsse auszuschalten. Hierbei werden chemische Substanzen mit bakterizider oder fungizider Wirkung verwendet, wobei die antimikrobielle Wirkung durch zahlreiche Faktoren (z. B. durch die Konzentration und Applikationsform) beeinflusst werden kann. Die Anwendung der antimikrobiell wirkenden Substanzen erfolgt im allgemeinen entweder durch direkte Behandlung des zu schützenden Produktes mit reinen antimikrobiellen Wirkstoffen bzw. verdünnten Zubereitungen (Variante A) oder durch Kontaktierung mit imprägniertem oder beschichtetem Material, insbesondere in der Form von Verpackungsmaterial, das die antimikrobiellen Wirkstoffe in adsorbierter (B) oder in Bindemittel eingebetteter Form (C) aufweist. Von diesen Varianten besitzt die Variante C zahlreiche Vorteile:

- (1) der antimikrobielle Wirkstoff ist über einen relativ längeren Zeitraum freisetzbar, d. h. die Wirksamkeit wird verlängert;
- (2) die aktuellen, d. h. laufend von z. B. dem Verpackungsmaterial ausgehenden Wirkstoffkonzentrationen sind verringert, wodurch das Produkt weniger mit z. T. gesundheitlich nicht unbedenklichen Fremdstoffen belastet wird, und
- (3) die Konvenienz für den Nutzer wird erheblich verbessert, da der direkte Kontakt des zu konservierenden Gutes zum Wirkstoff stark reduzierbar ist.

Zur Realisierung der Variante C werden an das zu verwendende Bindemittel-System eine Reihe von Anforderungen gestellt: (a) Unbedenklichkeit für die menschliche Gesundheit, (b) Unbedenklichkeit für die Umwelt, (c) hinreichende Porösität, um den Wirkstoff zwar zu immobilisieren, aber trotzdem langsam freizusetzen, (d) Möglichkeit zur Steuerung der Wirkstoff-Freisetzung, (e) möglichst universelle Eignung bezüglich der Wahl der antimikrobiellen Substanz, (f) gute Beschichtungseigenschaften (z. B. ausreichende Standzeiten der Begußlösungen ohne Viskositätssteigerung, hohe Elastizität und geringe Schrumpfung nach dem Schichtantrag zur Beschichtung nichtebener Schichtträger und zur Erzielung beliebig großer Schichtdicken und -flächen).

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten unterschiedliche Bindemittel, so ergeben sich beim Einsatz organischer Polymerer (die nicht selbstverständliche gesundheitliche und ökologische Unbedenklichkeit vorausgesetzt) Defizite bezüglich der Möglichkeiten zur Steuerung der Schichtporösität und der Wirkstoff-Freisetzung, andererseits zeigen organische Polymerlösungen jedoch vorteilhafte Beschichtungseigenschaften und liefern Schichten von ausgezeichneter Qualität.

Betrachtet man anorganische Bindemittel wie Metalloxidgele, die man durch einen Sol-Gel-Prozeß mit antimikrobiellen Stoffen beladen kann, vgl. DE-OS 43 29 279, so lassen sich in hervorragender Weise ökologische Unbedenklichkeit und steuerbare Wirkstoff-Freisetzung kombinieren. Die Herstellung von mit antimikrobiellen Wirkstoffen beladenen Metalloxidschichten besitzt jedoch die folgenden Nachteile:

- (1) Als Nachteil erweisen sich zunächst die Begießigenschaften der Metalloxid-Zubereitungen, insbesondere an technischen Begießanlagen, wie sie z. B. für effektive großflächige Folienbeschichtungen üblich und für praktische Anforderungen bei der großtechnischen Herstellung von Verpackungsmaterial notwendig sind. Die unmodifizierten Metalloxid-Sole bieten keine Möglichkeit einer Viskositätsregulierung, was eine wesentliche Voraussetzung für den präzisen und schnellen Beguß an automatisierten Folienbeschichtungsanlagen ist. Die Ursache besteht darin, daß mit steigender Metalloxid-Konzentration eine inakzeptable Verringerung der Standzeit der Begußlösung eintritt, da häufig und unkontrollierbar drastische Viskositätsanstiege infolge spontaner Gelbildung eintreten.
- (2) Um ein hinreichend stabiles Standzeitverhalten der Begußlösung zu erreichen, war es bislang erforderlich, bei niedrigen Metalloxid-Konzentrationen zu arbeiten. Damit verbunden waren langsamere Begießgeschwindigkeiten (da mehr Lösungsmittel während der Trocknung entfernt werden muß) und eine starke Schrumpfung während der Erstarrung und Trocknung, die zur Ribbildung an der Schichtoberfläche führt und die Schichtqualität stark beeinträchtigt. Diese Effekte sind besonders ausgeprägt, wenn man höhere Schichtdicken (über 300 nm) realisieren will, um z. B. die Wirkstoff-Freisetzung zu verlängern bzw. um die Wirkstoffmenge pro Fläche zu vergrößern. Die genannten Defizite führen dazu, daß eine zuverlässige Schichtherstellung und die Möglichkeit zur Realisierung beliebig hoher Schichtdicken bislang nicht möglich waren.
- (3) Die Beschränkung auf niedrige Metalloxid-Konzentrationen bietet nur wenig Möglichkeiten, über das Matrix-Wirkstoff-Verhältnis die Wirkstoff-Freisetzung zu steuern. Für zahlreiche Anwendungen ist es aber wünschenswert, die Diffusion der Wirkstoffe aus der Schicht je nach Anwendungsgebiet gezielt zu steuern, d. h. gezielt zu verlangsamen oder zu beschleunigen. Daher wurden in DE-OS 43 29 279 Modifikationen der Beschichtung durch Zusatz von Penetrierungsmitteln in das Bindemittel vorgeschlagen. Die Verwendung von organischen Polymeren als Penetrierungsmittel war jedoch mit Blick auf die erwünschte Wasserlöslichkeit auf anionische Polymeren wie Polysulfon- oder Polycarbonsäuren beschränkt.

Es ist ferner aus DE-OS-43 08 146 bekannt, Metalloxidschichten als Träger von Wirkstoffen und Reagenzien durch den Zusatz von polymeren Penetrierungsmitteln zu modifizieren, um die Wirkstoff-Freisetzung gezielt beeinflussen zu können. Die Anwendung dieser bekannten modifizierten Metalloxidschichten war jedoch wegen

der Anwendung für analytische oder therapeutische Zwecke auf geringe Probengrößen beschränkt. Um die Beschichtungsqualität bei diesen relativ kleinflächigen Anwendungen zu erhöhen, wurden den Begußlösungen Netzmittel oder ungelöste, partikelförmige Polymerlatices zugesetzt. Diese Technik des Zusatzes von Netzmitteln oder Polymerlatices zur Verbesserung der Beschichtungsqualität ist bei der Herstellung großflächiger Beschichtungen z. B. für Verpackungszwecke nicht praktikabel.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein verbessertes antimikrobielles Verpackungsmaterial, das ein mit einer Bindemittel-Wirkstoff-Zusammensetzung beschichtetes Trägermaterial umfaßt, und ein Verfahren zu dessen Herstellung bereitzustellen, bei dem die Zusammensetzung der Begußlösung einerseits Standzeitstabilität und verbesserte Begießeigenschaften für großtechnische Zwecke gewährleisten soll, ohne andererseits die Wirkstoff-Freisetzung aus der fertigen Schicht nachteilig zu beeinflussen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verpackungsmaterial und ein Verfahren zu dessen Herstellung jeweils mit den Merkmalen der Patentansprüche 1 und 7 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Der Erfindung liegt die Idee zugrunde, bei der Herstellung von antimikrobiell beschichteten Verpackungsmaterialien der Begußlösung aus einem Metalloxid-Sol auf der Basis von SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 oder deren Gemischen und dem gelösten Wirkstoff ein nichtionisches Polymer zuzusetzen, mit dem die Viskosität der Begußlösung auf $\eta \geq 3$ mPas einstellbar ist, wobei eine diffusionshemmende anorganisch-organischen Kompositischicht gebildet wird, deren anorganischer Matrixbestandteil durch die nichtionischen Polymere so modifiziert wird, daß synergistische Effekte bezüglich Wirkstoff-Freisetzung und Schichtqualität resultieren. So wurde überraschenderweise herausgefunden, daß die erfindungsgemäß zur Viskositäteeinstellung verwendeten nichtionischen Polymeren simultan hervorragende Eigenschaften bei der Freisetzung antimikrobieller Substanzen ergeben.

Die Auswahl einer geeigneten Viskosität ist das Ergebnis ausgedehnter Experimente, in denen sowohl Vergrößerungen an großtechnischen Folienbeschichtungsanlagen als auch die Anforderungen an die fertige Beschichtung i. B. auf die Wirkstoff-Freisetzung einbezogen wurden. Es zeigte sich insbesondere, daß der Übergang zu befriedigenden Beschichtungsergebnissen in einem schmalen Viskositätsbereich oberhalb 3 mPas erfolgte.

Als anorganischer Matrixbestandteil können Metalloxide wie SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 oder deren Gemische verwendet werden, die man durch einen Sol-Gel-Prozeß z. B. durch Hydrolyse der entsprechenden Metallalkoxide oder von deren Gemischen erhält (vgl. J.C.Brinker, G.W.Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, London 1990).

Als organischer Matrixbestandteil können ein oder mehrere nichtionische Polymere, vorzugsweise Cellulose-Derivate, Stärke-Derivate, Polyalkylenglykole und deren Derivate, Polyvinylpyrrolidon, Homo- und Copolymerisate auf Acrylat- und Methacrylat-Basis oder natürliche Polymere, vorzugsweise Gelatine oder Naturharze, in gelöster oder dispergierter Form verwendet werden.

Es handelt sich hierbei um Polymere, die aufgrund ihrer Löslichkeit in wasserhaltigen Lösungsmitteln selber nicht als Bindemittel für antimikrobielle Zwecke geeignet sind, durch den Einbau in die Metalloxidmatrix jedoch unlöslich werden und die Bindemittelmatrix in gewünschter Weise beeinflussen, indem sie das Standzeitverhalten und Erstarrungsverhalten der Begußlösungen stabilisieren und aufgrund höherer, stabilerer Viskositätswerte die Herstellung größerer Trockenschichtdicken bzw. höherer Begießgeschwindigkeiten gestatten.

Unter den angegebenen Polymeren sind erfindungsgemäß besonders die Cellulose-Derivate wie z. B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Nitrocellulose, Ethylcellulose hervorzuheben. Cellulose-Derivate zeigen hervorragende Ergebnisse bei der Beeinflussung der Rheologie der Begußlösungen und bei der Wirkstoff-Freigabe. Es konnte insbesondere eine Schichtdickenerhöhung ohne Ribbildung erzielt werden.

Außerdem bietet die erfindungsgemäße Kompositbildung die Möglichkeit, die Wirkstoff-Freisetzung in weiten Grenzen zu steuern und auf den Einsatz niedermolekularer Penetrierungsmitteln zu verzichten.

Beispiele für weitere Polymere als Kompositbestandteil sind, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenoxide, Polyalkylenalkylether, Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymerisate, Ethylacrylat-Copolymerisate. Während durch Zusatz von Polymeren, die freie Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen enthalten, häufig die Freisetzung der antimikrobiellen Wirkstoffe verzögert wird, beobachtet man bei nichtionischen Polymerisaten wie Polyethylenoxid oder Hydroxypropylcellulose eine beschleunigte Freisetzung.

Als antimikrobiell wirkende Substanzen werden Carbonsäuren und deren Salze und Ester, vorzugsweise der Ameisensäure, Sorbinsäure, Benzoesäure und p-Hydroxybenzoesäure, Phenole wie Thymol, Eugenol, Salicylsäure, substituierte Chlorphenole oder 8-Oxychinolinderivate, Biphenyle wie ortho-Phenylphenol oder Hexachlorophen, Antibiotika wie Chlor- bzw. Oxytetracyclin, Neomycin oder Gentamycin oder spezielle heterocyclische Verbindungen wie 2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol, Hexetidin, Ethacridin bzw. Chinoloncarbonsäuren, oder Mischungen der genannten Verbindungen eingesetzt.

Als Trägermaterial für die antimikrobiell wirksamen Schichten kann man Materialien aus Papier, Karton, Textilien, Holz, Kunststoff, Keramik, Glas, Metall oder organisches Material beliebiger Dicke und geometrischer Gestalt verwenden. Das mit antimikrobiellen Stoffen beladene und mit organischen Polymeren modifizierte Metalloxidsol kann auch zur direkten Beschichtung beliebiger Objekte eingesetzt werden.

Das Verfahren zur Herstellung des antimikrobiellen Verpackungsmaterials erfolgt nach folgenden Schritten:

- (a) Herstellung eines Metalloxid-Sols, welches SiO_2 , Al_2O_3 oder TiO_2 oder Gemische der Metalloxide enthält, durch saure oder alkalische Hydrolyse der entsprechenden Metallalkoxide in einem wäßrigen, organischen oder aus beiden gemischten Lösungsmittel.
- (b) Zusatz des gelösten oder dispergierten organischen Polymeren, wobei dessen Anteil in Bezug auf das Metalloxid-Sol so gewählt ist, daß das modifizierte Metalloxid-Sol eine Viskosität von mindestens 3 mPas aufweist und im resultierenden antimikrobiellen Verpackungsmaterial eine langzeitige Wirkstoff-Freisetzung steuert. Der Polymeranteil liegt meist in einem Bereich von 15 ... 60 Gew.-% bezogen auf Metalloxid,

der Wirkstoff-Anteil zwischen 2...50 Gew.-% bezogen auf das Komposit.

(c) Lösen des antimikrobiellen Wirkstoffs in dem polymermodifizierten Metalloxid-Sol. Der Wirkstoff kann aber auch vor oder während der hydrolytischen Bildung des Metalloxid-Sols zugemischt werden, ohne daß gravierende Änderungen im Freisetzungsverhalten auftreten. Die so erhaltenen Beschichtungslösungen stellen langzeitstabile Systeme dar;

(d) Beschichten der Lösung auf einen Träger durch übliche Beschichtungstechniken wie Begießen, Tauchen, Aufschleudern, Streichen, und

(e) Entfernen des Lösungsmittels aus der Schicht durch übliche Trocknungsverfahren.

Die so erhaltenen antimikrobiellen Verpackungsmaterialien zeigen eine gute mechanische Schichtqualität auch bei hohen Schichtdicken und ein gut abgestuftes Freisetzungsverhalten des antimikrobiellen Wirkstoffs in Abhängigkeit vom Metalloxid-Polymer-Verhältnis. Damit kann gegenüber herkömmlichen Systemen und Verfahren die Belastung der Nahrungsmittel oder anderer Objekte mit antimikrobiell wirkenden Fremdstoffen drastisch verringert werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Materials besteht darin, daß durch die Anwesenheit der organischen Polymere die Rekristallisation des Wirkstoffs in der Lösung wie auch bei der Trocknung der Schicht verhindert wird und damit die Herstellung von Schichten mit hoher Transparenz und hoher Wirkstoffkonzentration möglich ist. Gleichzeitig wird die Sprödigkeit der Schicht vermindert. Es wird eine Schichtbildung bei hohen Begießgeschwindigkeiten in beliebiger Dicke und mit hoher Schichtqualität ermöglicht.

Mikrobiologische Untersuchungen zeigten, daß mit derartigen antimikrobiellen Verpackungsmaterialien die Lagerzeit von verderblichen Lebensmitteln erhöht und die Konzentration von Konservierungsstoffen in den Lebensmitteln gesenkt werden kann.

Das erfindungsgemäße Material eignet sich darum besonders als Verpackungsmaterial mit antimikrobieller und konservierender Wirkung. Das Material kann vorzugsweise zur konservierenden Verpackung von Lebensmitteln oder als konservierendes Füllmaterial eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Herstellung der Metalloxid-Sole (Ansatzrezepturen)

(A) SiO_2 -Sol

50 ml Tetraethoxysilan, 200 ml Ethanol (Methylglykol, Aceton) und 100 ml 0,01 n Salzsäure werden 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das resultierende Sol hat einen SiO_2 -Gehalt von ca. 4 Gew.-%.

(B) SiO_2 -Sol

50 ml Tetraethoxysilan, 200 ml Ethanol (Isopropanol, Dioxan) und 100 ml 0,25% Ammoniak werden 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das resultierende Sol hat einen SiO_2 -Gehalt von ca. 4 Gew.-%.

(C) Sol aus $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Zu 45 ml Tetraethoxysilan, 5 ml Tetraisopropylorthotitanat in 200 ml Ethanol werden bei Raumtemperatur langsam 10 ml 0,1 N Salzsäure zugetropft und 20 Std. gerührt.

(D) Sol aus $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

In 45 ml Tetraethoxysilan und 200 ml Ethanol werden unter Erwärmen 5 g Aluminiumtriisopropylat gelöst. Anschließend werden bei Raumtemperatur unter Rühren 10 ml 0,1 n Salzsäure langsam zugetropft. Die klare Lösung beginnt nach ca. 3 Std. langsam zu gelieren. Sie wird dann unmittelbar weiterbearbeitet.

(E) SiO_2 -Sol (aus Polyalkoxysilanen)

40 l vorhydrolysierte Ethylsilicat-Lösung (20%ig) werden mit 104 l Ethanol, 16 l Wasser, 400 ml 1 n Salzsäure in einem kunststoffbeschichteten Rührbehälter 48 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das resultierende Sol hat einen SiO_2 -Gehalt von ca. 5 Gew.-%.

Beispiel 1

800 ml Metalloxid-Sole, die gemäß Beispiel A—D angesetzt wurden, werden mit 200 ml einer 10-%igen alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Benzoesäure-Lösung sowie mit einer in Tabelle 1 aufgeführten homogenen Polymer-Lösung bzw. einem wäßrigen Polymer-Dispergat gemischt (Viskosität ≥ 3 mPas) und in einer kontinuierlichen Filmbeschichtungsanlage mit Schlitzgießer auf 70 mm breite Celluloseacetatfolie begossen. Nach Erstarrung infolge Gelbildung wird der Film 20 Std. an der Luft getrocknet.

Zur Prüfung der Freisetzung werden 60 cm eines 30 mm breiten Films spiralförmig auf einen Röhreinsatz aufgespult und in 600 ml Wasser bei 25°C intensiv gerührt. Die freigesetzte Menge Benzoesäure in der Lösung wird nach 120 min durch Hochdruck-Flüssigchromatographie bestimmt (3,9 x 150 mm Nova-Pak-Säule/Waters, Eluent 1: ml·min⁻¹ Methanol/Wasser 60/40), vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1 (vgl. Beispiel 1)

S I	Gew-% Polym r (bezogen auf SiO ₂)	mq freigesetzte Benzoesäure	
A	ohne	1.12	5
B	ohne	1.34	
A	20 % Hydroxypropylcellulose	2.02	10
A	40 "	3.93	
A	60 "	4.74	
A	80 "	5.96	15
A	23 % Acrylat-Latex Vinapas LL920/Wacker	2.32	
A	20 % Gelatine	1.39	
A	23 % Kolophonium	1.22	20
C	20 % Polyvinylpyrrolidon K 25	1.76	
D	20 % Polyethylenglykol 10 000	4.12	25

Wie auch aus der Tabelle ersichtlich ist, zeigten insbesondere Cellulose-Derivat-modifizierte Beschichtungen hervorragende Freisetzungsergebnisse. 30

Beispiel 2

(Vergleichsbeispiel mit unmodifizierter Beschichtung) 35

25 l Sol E, 5 l einer 10-%ige alkoholische Benzoesäure-Lösung und 45 l Ethanol werden gemischt. Die Viskosität der Lösung beträgt 2.5 mPas (25°C).

Die Lösung wird an einer Folienbeschichtungsanlage, die mit einer Offset-Druckeinrichtung versehen ist, auf koronabehandelte 40 mm Polyethylenfolie beschichtet. Die Trocknung erfolgte bei 80°C. Eine transparente Schicht konnte nur bei einer Dicke von 0,1 µm erhalten werden. Beschichtungen mit höherer Schichtdicken waren aufgrund der Rheologie der Antragslösung nicht erzielbar. 40

Beispiel 3

(modifizierte Beschichtung) 45

25 l Sol E, 5 l einer 10-%ige alkoholische Benzoesäure-Lösung und 20 l einer 1-%igen ethanolischen Lösung von Hydroxypropylcellulose (Molekulargewicht 850 000 D) werden gemischt. Die Viskosität der Lösung beträgt 12.3 mPas (25°C). Die Lösung wird an einer Folienbeschichtungsanlage, die mit einer Offset-Druckeinrichtung versehen ist, auf koronabehandelte 40 mm Polyethylenfolie beschichtet. Nach Trocknung bei 80°C wird eine transparente Schicht von 0,34 µm erhalten. Dadurch ist es möglich, unter Beibehaltung der beschleunigten Freisetzung des Wirkstoffs eine erhöhte Wirkstoff-Menge pro Flächeneinheit zu deponieren. 50

Patentansprüche

55

1. Antimikrobielles Verpackungsmaterial mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung, bei dem ein Trägermaterial eine antimikrobielle Beschichtung trägt, die enthält:

ein schichtförmiges Matrixmaterial, das eine Zusammensetzung aus mindestens einem Metalloxid und mindestens einem organischen Polymer umfaßt, und mindestens einen inkorporierten antimikrobiellen Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer durch mindestens ein nichtionisches Polymer gebildet wird, dessen Anteil in Bezug auf das Metalloxid mindestens 15 Gew.-% beträgt. 60

2. Antimikrobielles Verpackungsmaterial mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid durch SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ oder deren Gemische gebildet wird.

3. Antimikrobielles Verpackungsmaterial mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Polymer durch lösliche oder dispergierbare Cellulose-Derivate gebildet wird. 65

4. Antimikrobielles Verpackungsmaterial mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Polymer durch lösliche oder dispergierbare Stärke-Derivate, Polyalkylenglykole und deren Derivate, Polyvinylpyrrolidon, Homo- und Copolymerisate auf Acrylat- und Methacrylat-Basis oder natürliche Polymere, vorzugsweise Gelatine oder Naturharze, gebildet wird.

5. Antimikrobielles Verpackungsmaterial mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der antimikrobielle Wirkstoff durch Carbonsäuren oder deren Salze oder Ester, vorzugsweise der Ameisensäure, Sorbinsäure, Benzoesäure und p-Hydroxybenzoesäure, sowie Phenole, Biphenyle, Antibiotika oder spezielle heterocyclische Verbindungen bzw. deren Gemische gebildet wird.

6. Antimikrobielles Verpackungsmaterial mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial für die antimikrobielle Beschichtung durch Papier, Karton, Textilien, Holz, Kunststoffe, Keramik, Glas, Metalle oder organisches Material beliebiger Dicke und geometrischer Gestalt gebildet wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiellen Verpackungsmaterials mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung, bei dem ein Trägermaterial eine antimikrobielle Beschichtung trägt die eine Zusammensetzung aus mindestens einem Metalloxid und mindestens einem organischen Polymer umfaßt, und mindestens einen inkorporierten antimikrobiellen Wirkstoff enthält, mit den Schritten:

(a) Herstellung eines Metalloxid-Sols durch Hydrolyse mindestens eines Metallalkoxids in einem wäßrigen organischen oder gemischten Lösungsmittel.

(b) Zusatz des organischen Polymers in gelöster oder dispergierter Form,

(c) Lösung des antimikrobiellen Wirkstoffs in dem polymermodifizierten Metalloxid-Sol

(d) Beschichtung eines Trägers mit der Lösung, und

(e) Entfernung des Lösungsmittels aus der Schicht,

dadurch gekennzeichnet, daß

Schritt (b) den Zusatz eines organischen nichtionischen Polymers umfaßt, dessen Anteil in Bezug auf das Metalloxid-Sol so gewählt ist, daß das polymermodifizierte Metalloxid-Sol eine Viskosität von mindestens 3 mPas aufweist, und das im resultierenden antimikrobiellen Verpackungsmaterial eine verzögerte Wirkstoff-Freisetzung bewirkt.

8. Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiellen Verpackungsmaterials mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß Anspruch 7, bei dem als Metalloxid SiO_2 , Al_2O_3 oder TiO_2 oder deren Gemische hydrolysiert werden.

9. Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiellen Verpackungsmaterials mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß Anspruch 7 oder 8, bei dem als nichtionisches Polymer mindestens ein gelöstes oder dispergiertes Cellulose-Derivat zugesetzt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiellen Verpackungsmaterials mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionisches Polymer mindestens ein gelöstes oder dispergiertes Stärke-Derivat, Polyalkylenglykole und deren Derivate, Polyvinylpyrrolidon, Homo- und Copolymerisate auf Acrylat- und Methacrylat-Basis oder natürliche Polymere, vorzugsweise Gelatine oder Naturharze, zugesetzt wird.

11. Verwendung von organischen nichtionischen Polymeren, insbesondere von Cellulosederivaten, zur Modifizierung von Metalloxidbindemittelschichten mit inkorporierten antimikrobiellen Wirkstoffen bei der Herstellung von antimikrobiellem Verpackungsmaterial.

12. Verwendung von antimikrobiellem Verpackungsmaterial mit steuerbarer Wirkstoff-Freisetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Konservierung von Lebensmitteln.